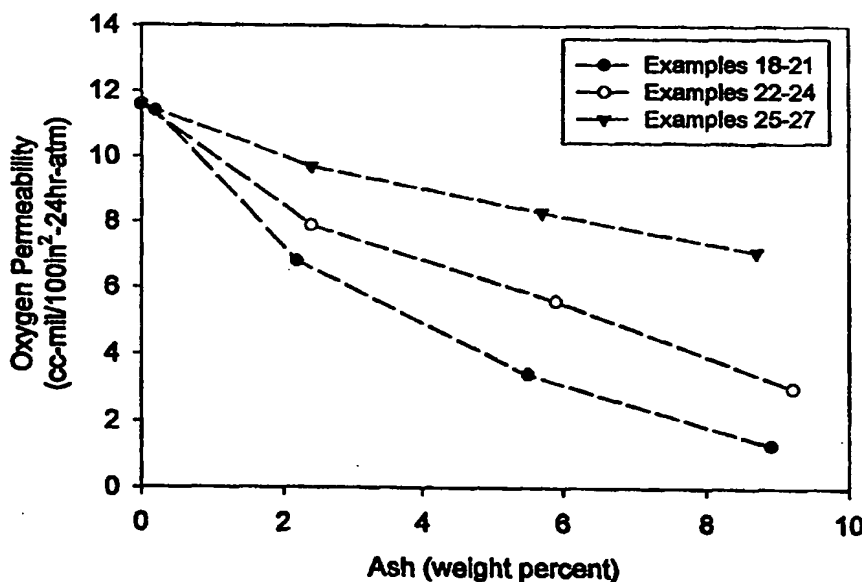


PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C08K 9/04, C08L 67/02, C01B 33/44, C08J 3/20		A1	(11) International Publication Number: WO 99/02593 (43) International Publication Date: 21 January 1999 (21.01.99)
(21) International Application Number: PCT/US97/23726 (22) International Filing Date: 30 December 1997 (30.12.97) (30) Priority Data: 60/052,054 9 July 1997 (09.07.97) US 08/995,325 22 December 1997 (22.12.97) US (71) Applicant: EASTMAN CHEMICAL COMPANY [US/US]; 100 North Eastman Road, Kingsport, TN 37660 (US). (72) Inventors: BARBEE, Robert, Boyd; 500 Rambling Road, Kingsport, TN 37663 (US). MATAYABAS, James, Christopher, Jr.; 3429 Wesley Road, Kingsport, TN 37664 (US). GILMER, John, Walker; 2624 Wildwood Drive, Kingsport, TN 37660 (US). (74) Agent: HARDING, Karen, A.; P.O. Box 511, Kingsport, TN 37662-5075 (US).			(81) Designated States: BR, BY, CA, CN, JP, MX, RU, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published <i>With international search report.</i>

(54) Title: POLYESTER COMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR ITS MANUFACTURING



(57) Abstract

The present invention relates to a composition comprising platelet particles treated with at least one polyalkoxylated ammonium salt comprising at least one polyalkoxylated group consisting of greater than 5 repeating alkyl oxide groups. The treated particles of the present invention display particularly good dispersion when incorporated into various polyester compositions at concentrations up to about 25 weight %. Also disclosed is a process incorporating said treated platelet particles into a polyester and for forming said treated platelet particles.

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 8 L 67/02

C 0 8 L 67/02

C 0 8 K 9/04

C 0 8 K 9/04

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願平11-508612
 (86) (22) 出願日 平成9年12月30日 (1997. 12. 30)
 (85) 翻訳文提出日 平成11年12月28日 (1999. 12. 28)
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 7 / 2 3 7 2 6
 (87) 国際公開番号 W O 9 9 / 0 2 5 9 3
 (87) 国際公開日 平成11年1月21日 (1999. 1. 21)
 (31) 優先権主張番号 6 0 / 0 5 2 , 0 5 4
 (32) 優先日 平成9年7月9日 (1997. 7. 9)
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 9 9 5 , 3 2 5
 (32) 優先日 平成9年12月22日 (1997. 12. 22)
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 イーストマン ケミカル カンパニー
 アメリカ合衆国, テネシー 37660, キン
 グSPORT, ノース イーストマン ロ
 ド 100
 (72) 発明者 パービー, ロバート ボイド
 アメリカ合衆国, テネシー 37663, キン
 グSPORT, ランプリング ロード 500
 (72) 発明者 マタヤバス, ジェームズ クリストファー
 ジュニア
 アメリカ合衆国, テネシー 37664, キン
 グSPORT, ウェズリー ロード 3429
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

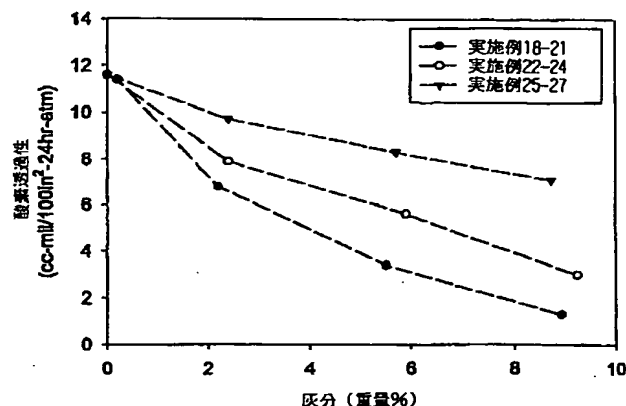
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル複合材料及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、5個より多いアルキルオキシド繰返し基から成る少なくとも1個のポリアルコキシル化基を含む、少なくとも1個のポリアルコキシル化アンモニウム塩で処理された小板状粒子を含んでなる組成物に関する。本発明の処理粒子は、約25重量%以下の濃度で、種々のポリエステル組成物中へ混入させた時に、特によい分散を示す。また、該処理小板状粒子をポリエステル中に混入させ、及び、該処理小板状粒子を形成するためのプロセスも開示されている。

Figure 1.



【特許請求の範囲】

1. 5個より多いアルキルオキシド繰返し基から成る、少なくとも1個のポリアルコキシル化基を含み、少なくとも1個のポリアルコキシル化アンモニウム塩で処理された小板状粒子を含んでなる組成物。

2. 約25重量%以下の、請求の範囲第1項の処理した該小板状粒子を含有するポリエステルを分散せしめてなる組成物。

3. 少なくとも1個の該ポリアルコキシル化アンモニウム塩が、アルキレン単位が2～6個の炭素原子を含み、そしてnが少なくとも約2～約200である、ポリ(オキシアルキレン[n])基を含む約25重量%以下の前記処理された小板状粒子を含む請求の範囲第2項に記載の組成物。

4. 少なくとも1種のポリアルコキシル化アンモニウム塩が、アルキレン単位が2～6個の炭素原子を含み、そしてnが少なくとも約5～約200であるポリ(オキシアルキレン[n])基を含む請求の範囲第1項に記載の組成物。

5. 前記小板状粒子が、鉱物分1グラム当たり約0.3～約3ミリ当量のカチオン交換能を有する層状小板材料から得られる請求の範囲第1項又は第2項に記載の組成物。

6. 前記層状小板材料が、個々の小板層間に交換可能なカチオンを含む請求の範囲第5項に記載の組成物。

7. 前記交換可能なカチオンがアルカリ金属、アルカリ土類金属及びそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第6項に記載の組成物。

8. 前記交換可能なカチオンをオニウムイオンで交換する請求の範囲第6項に記載の組成物。

9. 前記小板状粒子が約2nmより小さい厚み及び約10～約1000nmの直径を含む請求の範囲第1項又は第2項に記載の組成物。

10. 前記層状小板材料が、天然、合成及び改質されたフィロ珪酸塩から成る群から選択される請求の範囲第5項に記載の組成物。

11. 前記層状小板材料がスメクタイトクレー、合成クレー、改質クレー、カルコゲン及びそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第10項に記載の

組成物。

12. 前記層状小板材料がモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、雲母、パーミキュライト、ベントナイト、ノントロナイト、バイデライト、ボルコンスコイト、サポナイト、サウコナイト、マガディアイト、ケニヤアイト、合成雲母、合成サポナイト、及び、合成ヘクトライト、フッ素化モンモリロナイト及びそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第10項に記載の組成物。

13. 前記層状小板材料が0.5～2.0ミリ当量／グラムのカチオン交換能を有する2：1型フィロ珪酸塩から成る群から選択される請求の範囲第10項に記載の組成物。

14. 前記層状小板材料がベントナイト、モンモリロナイト及びそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第10項に記載の組成物。

15. 前記層状小板材料が、ベントナイトナトリウム、モンモリロナイトナトリウム及びそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第10項に記載の組成物。

16. 少なくとも1個の該ポリアルコキシル化アンモニウム塩が、次式：



(式中、 R_1 と R_2 は、水素、1～22個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐したアルキル基、ベンジル、置換型のベンジル部分から成る群から選択されるアラルキル基、置換又は非置換型のアリアル基、芳香族縮合環置換基及び6個以下の炭素原子又は2～6個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基を有する β 、 γ 不飽和基から成る群から独立して選ばれ、Mは窒素であり、 R_3 と R_4 は独立にH又はアルキル部が2～6個の炭素原子を含み、各R基中のオキシアルカレン繰返し単位数が2～100である置換型もしくは非置換型のヒドロキシ末端ポリオキシアルカレンから成る群から選ばれ、そして X^- はハロゲン、ヒドロキシド又はアセタートアニオンから成る群から選ばれるアニオンを表す)

の化合物を含む請求の範囲第1項又は第2項に記載の組成物。

17. 前記アラルキルが、該アルキル構造部中に1～22個の炭素原子を有する直鎖分子鎖又は分岐を有する縮合環部分から成る基から選ばれる請求の範囲第16項に記載の組成物。

18. 前記アニオンがクロリド又はブロミドである請求の範囲第16項に記載の組成物。

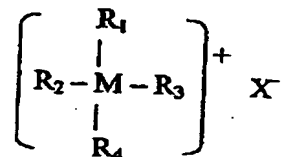
19. 少なくとも1個の該ポリアルコキシル化アンモニウム塩が、オクタデシルメチルビス（ポリオキシエチレン〔15〕）アンモニウムクロリド及びオクタデシルビス（ポリオキシエチレン〔15〕）アミンから成る群から選ばれる請求の範囲第1項又は第2項に記載の組成物。

20. 少なくとも1種の該ポリアルコキシル化アンモニウム塩が、オクタデシルメチルビス（ポリオキシエチレン〔15〕）アンモニウムクロリドである請求の範囲第1項又は第2項に記載の組成物。

21. 処理された小板状粒子を形成するために、層状小板材料を少なくとも1個の有機カチオン塩で処理する工程及び該処理小板状粒

子をポリエステルに混入する工程を含むプロセス。

22. 該有機カチオン塩が、少なくとも1個の式1：



（式中、Mは窒素又はリンであり、 X^- は、ハロゲン、ヒドロキシド又はアセタートアニオンから成る群、好ましくは、クロリドとブロミドから選ばれるアニオンであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、水素、有機及びオリゴマー状配位子から成る群から独立して選ばれる）

の化合物である請求の範囲第21項に記載のプロセス。

23. 処理工程が、金属カチオンを含有する該層状粒子材料を、約50～約80℃で水中に分散させ、有機カチオンを含む少なくとも1個の有機カチオン塩を該分散体に添加し、該有機カチオンが大部分の該金属イオンと交換するのに十分な時間

ブレンドし、そして該処理小板状粒子を単離することを含む請求の範囲第21項に記載のプロセス。

24. 少なくとも1個の該有機カチオン塩を、そのまま、又は水もしくはアルコールに溶解して添加する、請求の範囲第23項に記載のプロセス。

25. 少なくとも1個の該有機カチオン塩が、少なくとも1個のポリアルコキシル化アンモニウム塩であり、そして約1当量～約3当量の量で添加される、請求の範囲第22項に記載のプロセス。

26. 少なくとも1個のポリアルコキシル化アンモニウム塩を約1.1当量～2当量の量で添加する請求の範囲第25項に記載のプロセス。

27. 少なくとも1個のポリアルコキシル化アンモニウム塩を約1.

1当量～約1.5当量の量で添加する請求の範囲第25項に記載のプロセス。

28. 前記小板状粒子が直径約100 μ より小さい平均粒子サイズを有する請求の範囲第22項に記載のプロセス。

29. 前記小板状粒子が直径約50 μ より小さい平均粒子サイズを有する請求の範囲第21項に記載のプロセス。

30. 前記小板状粒子が直径約20 μ より小さい平均粒子サイズを有する請求の範囲第21項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

ポリエステル複合材料及びその製造方法

関連特許出願

本出願は、1997年7月9日に出願された米国仮出願番号60/052,054号、及び、1996年12月31日に出願された米国仮出願番号60/034,134号の恩典を主張する。

発明の背景

層状クレーベースの高分子ナノ複合材料には、該ナノ複合材料が純粋高分子と比べた時、改良された性質を示すため多くの関心がある。しかしながら、破断伸びなどいくつかの機械的性質が、クレーの添加にしばしば顕著に低下することが広く知られている。バリア性の改良などを含むいくつかの性質の改良を最大にし、そして、破断伸びなどいくつかの性質への悪影響を最小にするために、小板状粒子の独立した小板への剥離を最大にすることが望ましい。

本発明は、ポリエステル複合組成物を製造するプロセス及びポリエステル重合体とポリアルコキシシル化アンモニウム塩とが層間に挿入された膨潤性層状クレーミネラル（鉱物）を含むポリエステル複合材料に関する。

本発明のポリエステル複合材料は、改良されたガスバリア性を有する包装材を形成するのに有用である。これらのポリエステル複合材料でできたコンテナーは、食料品、ソフト飲料及び医薬のような消費材を保護するのに理想的に好適である。

米国特許第4,739,007号は、有機オニウム塩が層間挿入された層状クレーミネラルを含有するポリアミド複合材料を開示している。

本発明報告書に開示されているようなポリアルコキシシル化アンモニウム塩は記載していない。

米国特許第5,164,460号は、有機オニウム塩が層間挿入された層状クレーミネラルを含有するポリイミド複合材料を開示している。本発明報告書に開示されるようなポリアルコキシシル化アンモニウム塩は記載していない。

W093/04118号は、有機オニウム塩を含有し、重合体系マトリックス中に分散

した小板状粒子からなる高分子系複合材料を形成するための、押出コンパウンディングプロセスに関する。本発明に開示されるようなポリアルコキシル化アンモニウム塩は記載されていない。更に、本発明の実施例に示されるように、押出コンパウンディングプロセス単独では、大部分が独立した小板状粒子を含有するポリエステル複合材料は提供されていない。

米国特許第4,889,885号は、モンモリロナイトナトリウムの存在下においての、メタクリル酸メチル及びイソプレンなどの種々のビニル単量体の重合を述べている。実施例11には、最終複合材料中のクレーが6.2重量%になるよう、水中33重量%のモンモリロナイトクレーの存在下におけるテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールの重縮合が述べられている。このプロセスでは、単量体による層間挿入を行わせるため、クレーの予備分散用の媒体として、水又はアルコールが必要である。PETの調製において、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールへ水を添加すると、反応速度が低下し、達成されるI.V.を下げ、かつ、しばしば曇りを生じることが知られている。

米国特許第5,336,647号及び同第5,429,999号は、ポリアルコキシル化アンモニウム塩を含有する層状クレーの調製を記載している。これらのクレーのポリエステルにおける使用は認識されていない。

アンモニウム塩を含有する層状クレーの調製を記載している多くの特許の中には、米国特許第2,531,427号、同第2,966,506号、同第4,081,496号、同第4,105,578号、同第4,116,866号、同第4,208,218号、同第4,391,637号、同第4,410,364号、同第4,412,018号、同第4,434,075号、同第4,434,076号、同第4,450,095号、同第4,517,112号、同第4,677,158号、同第4,769,078号、同第5,110,501号、及び同第5,334,241号が挙げられる。

特開平9-176461号公報は、ポリエステルが膨潤性層状珪酸塩を含有するポリエステル瓶を開示している。W097/31057は、無機の層間挿入物で分離されて分散した、クレーなどの無機材料を分散させて有する高分子複合材料を開示している。W097/31973号公報は、エチレンとメタクリル酸エステルの共重合体が部分

的に又は完全に有機高分子で中和された、カリウムイオノマーを混合することによる、複合材料の製造を開示している。本発明に開示されるようなポリアルコキシ化アンモニウム塩は述べられていない。更に、前述の引例では、非常に大きなタクトイドと、あったとしても僅かな独立した小板状粒子を含んでなる材料が製造される。

発明の開示

本発明は、重合体－小板複合組成物を調製するプロセス及び5個より多い繰返しアルキルオキシド基から成るポリアルコキシ化基を含有するポリアルコキシ化アンモニウム塩で小板状粒子を処理する、ある種の重合体／小板状粒子組成物に関する。本発明の重合体／小板複合材料は、他の層状クレーポリエステル複合材料よりも、予想外に高い破断伸びとガスバリア性を示す。また、このポリアルコキシ化アンモニウムクレーは、他の有機クレーよりも多量に

重合体マトリックス中に使用でき、それでもなお、異例の小板状粒子分離が達成されることが見出された。本発明のプロセスは、多くの種類の重合体－小板状粒子組成物を調製するのに使用できる。

更に詳しくは、本発明は溶融加工可能なポリエステル及び、アルキレン単位が2～6個の炭素原子を含み、繰返しオキシアルキレン単位の平均数(n)が少なくとも2～約200であるポリ(オキシアルキレン〔 n 〕)基を有するポリアルコキシ化アンモニウム塩で層間挿入された、約25重量%以下の膨潤性層状クレー材料からなるポリエステル複合材料に関する。得られた小板状粒子は重合体中に分散している。

本発明の他の特徴は、本発明に述べられたようなポリアルコキシ化アンモニウム基を有する層状クレーをポリエステルに分散させた場合にポリエステルにおいて達成され得る、酸素透過性の著しい低下である。表3と図1に示されている10mil厚の圧縮成形フィルムの酸素透過性測定値がこの要点を表している。実施例12からのポリアルコキシ化アンモニウム処理クレーを含有する、実施例32～35のポリエステルは、他のポリエステル－小板複合材料と比べ、%灰分から求めた類似したクレー充填量において、著しく低下した透過性(改良されたバリア性

)を有する。

本発明のポリエステル複合材料の製造プロセスは、(1)層間挿入された層状クレー材料の調製及び(2)層間挿入された層状クレー材料の、ポリエステルへの混入を含む。混入は、層間挿入された層状クレー材料の存在下での、単量体のポリエステルへの重合、続いて、望ましい分子量を得るために必要ならば、固相処理、又は該ポリエステルと層間挿入された層状クレー材料の熔融処理によるものであってよい。

本発明の第一工程は、膨潤性層状クレーとポリアルコキシル化ア

ンモニウム化合物の反応による、層間挿入された層状クレー材料の製造である。一般的に、膨潤性層状クレー材料は、鉱物分(ミネラル)1グラム当たり約0.3~約3.0ミリ当量のカチオン交換能を有する、自由流動性粉末である。クレーは、アルカリ金属(IA属)、アルカリ土類金属(IIA属)及びそれらの混合物を含むカチオンを含む、多くの種類の交換可能なカチオンを、クレー層の間の通路中に存在させて有してよいが、それらに限定されるものではない。最も好ましいカチオンは、ナトリウムであるが、本発明のプロセスの過程で大部分のカチオンがオニウムイオンで交換されさえすれば、いずれのカチオン及びカチオンの混合物を用いてもよい。小板状粒子の個々の層が、約2nmより薄い厚み及び約10~約1000nmの範囲の直径を持つことが好ましい。有用な膨潤性層状クレー材料としては、天然、合成及び改質されたフィロ珪酸塩などが挙げられる。そのようなクレーの例には、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、雲母、バーミキュライト、ベントナイト、ノントロナイト、バイデライト、ボルコンスコイト、サポナイト、サウコナイト、マガディアイト、ケニヤアイトなどのスメクタイトクレー、合成雲母、合成サポナイト及び合成ヘクトライトなどの合成クレー及びふっ素化モンモリロナイトなどの改質クレーなどが含まれる。また、カルコゲンなどの他の小板状又は層状型材料も使用できる。好ましいクレーは、Southern Clay Products and Nanocor社を含む種々の会社から入手できる。一般的に、クレーは、タクトイド(tactoid)と呼ばれるカードのように互いに密接に積重なった小板状粒子の凝集体である。

好ましい膨潤性層状クレー材料は、0.5～2.0ミリ当量/gのカチオン交換能を有する2:1型のフィロ珪酸塩である。最も好ましい膨潤性層状クレー材料は、スメクタイトクレーミネラルで、具体

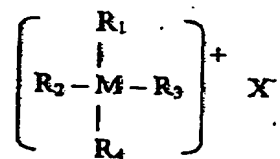
的には、ベントナイト又はモンモリロナイト、より具体的には、ベントナイトナトリウム又はモンモリロナイトナトリウムである。

層状粒子を有機カチオンで改質する多くの方法が知られており、そして、これらの任意のものを本発明のプロセスにおいて使用できる。

この発明の実施態様の一つは、層状粒子材料を、熱水、最も好ましくは50～80℃、の熱水に分散させ、有機カチオン塩又は有機カチオン塩の組合せ（無溶媒又は水もしくはアルコールに溶解させて）を攪拌しながら添加し、次いで、有機カチオンが、クレー材料の層間の空間に存在する金属カチオンの大部分を交換するに十分な時間ブレンダーするプロセスによる、層状粒子の有機カチオンを用いた改質である。次に、有機的に改質された該層状粒子材料を、例えば、濾過、遠心分離、スプレー乾燥及びそれらの組合せなどの公知の方法により単離するが、それに限定されるものではない。層状粒子の空間に存在する金属カチオンの大部分を、有機カチオンで交換することを可能ならしめるために十分な有機カチオン塩の量を使用することが望ましい。従って、少なくとも、約1当量の有機カチオン塩が使用され、約3当量以下の有機カチオン塩が使用され得る。好ましくは、約1.1～2当量、より好ましくは、約1.1～1.5当量の有機カチオン塩が使用される。大部分の金属カチオン塩及び大部分の過剰の有機カチオン塩が、洗浄及び他の公知技術で除去されることが望まれるが、それが要求されるわけではない。得られた有機クレーの粒子サイズは、磨砕、粉碎、ハンマーミリング、ジェットミリング及びこれらの組合せなどの公知技術により低減されるが、これに限定されない。平均粒子サイズは、直径で好ましくは100ミクロンより小さく、より好ましくは50ミクロンより小さく、そして、最も好ましくは20ミクロンより小さくなるまで低減される。有機クレ

ーを調製するプロセスは、バッチ、セミバッチ又は連続方式で行ってよい。

本発明のプロセスのための有用な有機カチオン塩は式 I :



(式中、Mは窒素又はリンを表し、 X^- は、ハロゲン、ヒドロキシド又はアセタートアニオン、好ましくはクロリドとブロミドから成る群から選ばれるアニオンを表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、独立して、有機及びオリゴマ状配位子から選ばれるか、又は、水素であってもよい)。

で表される。有用な有機配位子の例には、1～22個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキル基、ベンジル又はアルキル構造部分に1～22個の炭素原子を有する、直鎖状分子鎖又は分岐を有する縮合環部分を含有する置換型のベンジル部分であるアラルキル基、フェニル基及び縮合環芳香族置換基を含有する置換型のフェニル基などのアリール基、6個又はそれより少ない炭素原子を持つ β 、 γ 不飽和基及び2～6個の炭素原子を有するアルキレンオキシド基などが挙げられるが、これらに制限されるものではない。有用なオリゴマ状配位子の例には、ポリ(アルキレンオキシド)、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリカプロラクトンなどが含まれるが、これらに制限されるものではない。

有用な有機カチオンには、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、ビス(2-ヒドロキシエチル)オクタデシルメチルアンモニウム、オクタデシルベンジルジメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウムなど、又は、それらの混合物のアルキルアン

モニウムイオン及びテトラブチルホスホニウム、トリオクチルオクタデシルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、オクタデシルトリフェニルホスホニウムなど、又はそれらの混合物のようなアルキルホスホニウムイオンなどが含まれるが、これらに限定されるものではない。好適なポリアルコキシル化アンモニウム化合物の例示としては、Akzo Chemie America社製の、商品名Ethoquad又はEthomeenとして入手できるものなど、即ち、オクタデシルメチルビス(ポリオキシ

エチレン〔15〕)アンモニウムクロリドであるEthoquad 18/25、及び、オクタデシルビス(ポリオキシエチレン〔15〕)アミンであるEthomeen 18/15(ここで括弧内の数字はエチレンオキシド単位の合計数を意味する)が含まれる。最も好ましい有機カチオンはオクタデシルメチルビス(ポリオキシエチレン〔15〕)アンモニウムクロリドである。

最も好ましいポリ(アルコキシル化)アンモニウム化合物は、式Iで表される。式中、Mは窒素であり、 R_3 及び R_4 は、H又はアルキル部が2～6個の炭素原子を含み、各R基中の繰返しオキシアルカレン単位数が2～100である、置換又は非置換のヒドロキシ末端ポリオキシアルカレンから成る群から独立して選ばれ、 R_1 及び R_2 は、(a)水素、(b)1～22個の炭素原子を有する、直鎖状又は分岐状のアルキル基、(c)ベンジル又はアルキル構造部分に1～22個の炭素原子を有する、直鎖状分子鎖又は分岐を有する縮合環部分を含有する置換型のベンジル部分であるアラルキル基、(d)フェニル基及び縮合環芳香族置換基を含有する置換型のフェニル基のようなアリール基、及び、(e)6個もしくはそれより少ない炭素原子又は2～6個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基を有する β 、 γ 不飽和基から成る群から独立して選ばれ、そして X^- は、ハロゲン、ヒドロキシド又はアセタートアニオン、好ましくは

クロリド及びブロミドから成る群から選ばれるアニオンを表す。

R_3 と R_4 のポリオキシアルカレン上の置換基は、5個以下の炭素原子を持つ、直鎖状又は分岐状のアルキル基から成る群から選ばれる。

好適なポリ(アルコキシル化)アンモニウム化合物の例示としては、Akzo Chemie America社製の商品名Ethoquad又はEthomeenとして入手できるものなど、即ち、オクタデシルメチルビス(ポリオキシエチレン〔15〕)アンモニウムクロリドであるEthoquad 18/25、及び、オクタデシルビス(ポリオキシエチレン〔15〕)アミンであるEthomeen 18/25(ここで括弧内の数字はエチレンオキシド単位の合計数を意味する)が含まれる。

本発明の層間挿入された層状クレー材料(又は小板状粒子)は、室温より高い、最も好ましくは50～80℃で、クレーを水のような溶媒に分散させて調製できる

。次いで、ポリ（アルコキシ化）アンモニウム塩を、撈拌下で添加し、アンモニウム化合物が、クレーの層に会合している大部分のカチオン、通常ナトリウムイオン、と交換するのに十分な時間ブレンダーされる。この段階のカチオン交換されたクレーは、一般に、有機クレー又は層間挿入クレーと呼ばれる。

その他の好適な溶媒には、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジオキサン及びそれらの混合物から選ばれる単一又は混合溶媒が含まれる。

本発明の第二工程は、熔融加工可能なポリエステルに、層間挿入されたクレー材料を混入することである。小板状粒子は、大部分の小板状粒子が個々の小板、小さなタクトイド及び小さな凝集体として存在するようにポリエステル内に分散されることが好ましい。本発明のポリエステル／小板複合材料中のタクトイド及び凝集体の大

部分が、最小寸法において約20nmより薄い厚さを有することが好ましい。より高い濃度の個々の小板及びより少ないタクトイド又は凝集体を含有する、ポリエステル／小板複合材料が好ましい。

いずれのポリエステルにおいても、全ての小板状粒子のこの繊細な品質の分散体は今までに開示されていない。これまでの特許及び出願特許は、層間挿入又は剥離粒子（タクトイドが存在せず、ただ、広く分離された粒子）を含有するポリエステルの製造を特許請求しているが、その結果は再現できていない。先行技術のポリエステル／小板複合材料は、タクトイドより大きな凝集体の分散体であると考えられる。凝集体は十分離れているものの、小板及びタクトイドはほとんど見出されていない。良好な分散を達成しない限り（タクトイド及び小板が少なくとも2nm離れている）、改良されたバリア性と可視的性質は達成できない。

本発明の組成物は、約0.01～約25重量％、好ましくは、0.5～25重量％、更に好ましくは、0.5～15重量％、そして、最も好ましくは、0.5～10重量％の前記小板状粒子を含有する。小板状粒子の量は、ASTM D5630-94に従って処理された、ポリエステル／小板複合材料の灰分中の珪酸塩の残存量を測定して求められる。

混入の一方法は、層間挿入クレー材料の存在下での単量体のポリエステルへの

重縮合である。本発明のポリエステルは、公知の重縮合手順を用いて製造される。

典型的にはPETのような熔融加工できるポリエステルを2段階プロセスで調製する。第一工程では、170～240℃の範囲の温度で、エチレングリコールのようなグリコール単量体をテレフタル酸のような酸単量体でエステル化するか、又はテレフタル酸ジメチルのようなジメチルエステル単量体とエステル交換する。多くの層状粒子、特に、有機カチオンで改質された層状粒子が、第一工程でのエステ

ル交換反応速度を低下させることが分かった。従って、有機クレイ粒子を用いる場合、エステル交換又はエステル化工程を完了した後で、それらを添加するのが好ましい。代わりに、エステル交換又はエステル化生成物を単離し、層状粒子の存在下で、反応の初期単量体として用いることができる。第二工程においては、一般的には10トルより低い減圧下で、重合体を熔融状態に保持するのに十分な温度、典型的には240～320℃で熔融重縮合が行われる。典型的に10トルより低い圧力下で熔融重合が行われるが、短い反応時間が好ましく、低いインヘレント粘度が一般的に得られるために、10トルよりも低い真空の使用は必要でない。熔融重縮合は、動的不活性ガス雰囲気又は真空を使用して行ってもよい。不活性ガスとしては、存在する温度及び条件で、反応せず、ポリエステルペレット中に水の吸収を引起こさない任意のガスでよい。好適なガスには、部分的に又は完全に除湿された空気、アルゴン及び窒素などが含まれるが、これらに制限されるものではない。

エーテル形成が、ポリエステルの熔融相重合の一つの共通の副反応で、例えばPETの重合過程では、ジエチレングリコール単位の生成が起こる。ジエチレングリコールなどのエーテル単位が、融点とガラス転移点を低下させ、そして、典型的には、ポリエステルの面伸張比を増大させるため、エーテル生成は、一般的に、望ましくない。例えば、面伸張比又は結晶化速度の制御のために、エーテル単位が望ましい本発明の高分子複合材料に対してさえ、組成のより良い制御及びより広範囲の組成を供するために、エーテル単位の量を、副反応によるよりも単量体供給速度により制御するのが好ましい。

有機クレ－粒子がエーテル生成の触媒作用をすることが分かった。例えば、有機クレ－粒子から調製されたPET－小板複合材料は、

PET単独の調製において、有機カチオン改質層状粒子を使用しない場合に観察されるより、多量のジエチレングリコールを含有する。エーテル単位の生成は、有機カチオン改質層状粒子のためのクレ－の選択及びオニウムテザー (onium tether) の選択の組合せを含む多くの因子に依存する。ある有機クレ－は、熔融相重縮合で得られるポリエステル複合材料が固相重合を進めるのに十分なだけ結晶化できないほど、多くのエーテルを生成する。乾燥粉末試薬のスラリーが、反応器に添加し易いように、しばしば調製され、そして、試薬グリコール又はアルコールが使用される。反応器への添加を助ける目的で、有機クレ－粒子をスラリー化するのに使用される、アルコール又はエチレングリコールのようなグリコールの量は、生成するエーテル単位の量を最小にするため、最小であるのが好ましい。このように、乾燥有機クレ－の添加が最も好ましい。生成するエーテル単位の量を最小にするため、熔融重合時間が最短であることも好ましい。

好適なポリエステルには、少なくとも1個の二塩基酸及び少なくとも1個のグリコールが含まれる。主要な二塩基酸は、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などである。ナフタレンジカルボン酸の種々の異性体又は異性体の混合物も使用できるが、1,4-、1,5-、2,6-及び2,7-異性体が好ましい。1,4-シクロヘキサンジカルボン酸は、シス、トランス又はシス/トランス混合物の型でもよい。酸型に加え、低級アルキルエステル又は酸塩化物も使用してよい。

ポリエステルのジカルボン酸成分は、場合によって、約50モル%以下の1個又はそれ以上の異なるジカルボン酸で改質されてもよい。そのような追加のジカルボン酸としては、6～約40個の炭素原子

を有するジカルボン酸、より好ましくは、好ましくは8～14個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸、好ましくは4～12個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸又は好ましくは8～12個の炭素原子を有する脂環式ジカルボン酸から選ばれ

るジカルボン酸が挙げられる。好適なジカルボン酸の例には、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサンジ酢酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ジグリコール酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸などが含まれる。ポリエステルは、上述のジカルボン酸の1個又はそれ以上から調製される。

ポリエステルに用いられる代表的なグリコールとしては、2～約10個の炭素原子を有する脂肪族グリコール、約6～約15個の炭素原子を有する芳香族グリコール及び約7～約14個の炭素原子を有する脂環式グリコールが挙げられる。好ましいグリコールには、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコールなどが含まれる。完全芳香族ポリエステル用の好ましいグリコールには、ヒドロキノンとレゾルシノールが含まれる。グリコール成分は、所望ならば、約50モル%以下の1個又はそれ以上の異なるジオールで改質されてもよい。そのような追加のジオールとしては、好ましくは、6～20個の炭素原子を持つ脂環式ジオール、又は、好ましくは3～20個の炭素原子を持つ脂肪族ジオールが挙げられる。そのようなジオールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、3-メチルペンタンジオ

ール-(2,4)、2-メチルペンタンジオール-(1,4)、2,2,4-トリメチルペンタンジオール-(1,3)、2-エチルヘキサジオール-(1,3)、2,2-ジエチルプロパン-ジオール-(1,3)、ヘキサジオール-(1,3)、1,4-ジ-(2-ヒドロキシエトキシ)-ベンゼン、1,3-ジ-(2-ヒドロキシエトキシ)-ベンゼン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン、2,4-ジヒドロキシ-1,1,3,3-テトラメチル-シクロブタン、2,2-ビス-(3-ヒドロキシエトキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)-プロパンなどが

挙げられる。1, 4-シクロヘキサンジメタノールは、シス、トランス又はシス／トランス混合物でも使用してよい。ポリエステルは、上述のジオールの1個又はそれ以上から調製される。

ヒドロキシ安息香酸のような二官能性化合物も使用してよい。

また、少量のトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロールなどの多官能性ポリオールも、所望ならば使用してよい。

重合体中の分岐を制御するために、樹脂はまた少量の三官能性又は四官能性の共単量体を含有してもよい。そのような共単量体には、トリメリット酸無水物、トリメチロールプロパン、ピロメリット酸二無水物、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸及び一般に公知の、他のポリエステル形成性ポリ酸又はポリオールなどが含まれる。

本発明のポリエステルは、ポリエステルに通常使用される添加剤を含有してもよい。そのような添加剤には、着色剤、顔料、カーボンブラック、ガラス繊維、充填剤、衝撃改良剤、酸化防止剤、安定剤、難燃剤、再加熱助剤、アセトアルデヒド低減化合物などが含ま

れるが、これらに限定されるものではない。

ポリエステルに混入する、層間挿入された層状クレーの量は、複合材料の意図する用途に応じて広く変えてよい。材料使用量は、好ましくは、混合物の約2～20重量%である。

均一に分散した層状クレーを含有するポリエステルは、押出成形又は圧縮成形などの適当なフィルム成形方法により、フィルムに成形でき、また、適切なポリエステルが使用される場合には、瓶に吹込成形できる。

全てのインヘレント粘度(I.V.)は、60重量部のフェノール及び40重量部のテトラクロロエタンから成る溶媒100mLあたり、0.5gの重合体を用いて、25℃で求めた。融点とガラス転移点は、試料を加熱溶融した後で、重合体のガラス転移点より下まで急冷させた後で、示差走査熱量測定(DSC)を用い、2回目の加熱サイクル時点で、20℃/分の走査速度にて求めた。酸素透過性測定値は、MOCN Oxitran-1000装置を用い、ASTM D-3985に従って、30℃及び相対湿度68%条件下で、

純酸素透過ガス及び窒素ガスキャリアを用いて得られた。

実施例

本発明のポリエステル複合材料を、以下の実施例により、詳述する。

実施例 1

本実施例は、本発明で用いられる層間挿入されたクレー材料の調製方法を示す。モンモリロナイトナトリウム（10g、9.5ミリ当量、Southern Clay Products社から供されたクレーで、95ミリ当量/100gのカチオン交換能力を有すると報告されている）を、60℃にて、Vitamixブレンダー中で、490mlの水と混合し、クレーが2重

量%の水中スラリーを形成した。Ethoquad 18/25として市販されている、オクタデシルメチルビス（ポリオキシエチレン〔15〕）アンモニウムクロリド（13.9g、14.25ミリ当量、10モル%過剰）をVitamixブレンダーに添加し、混合物を高速で1分間混合した。生成した固体をブフナー漏斗上でろ過により取り出した。生成物を、Vitamixブレンダー内で、250mlの水中に再度スラリー化させ、再ろ過し、空気循環オープン中にて、60℃で16時間乾燥した。X線回析により、生成物は、3.40nmの基本間隔を示した。

実施例 2

使用した有機塩がオクタデシルビス（ポリオキシエチレン〔5〕）アミン（Ethomeen 18/15）であり、該アミンを当量の希薄塩酸水溶液と反応させてアンモニウム塩に転換させたことを除いて、実施例1の手順を繰返した。X線回析により、該生成物は、1.75nmの基本間隔を示した。

実施例 3

使用した有機塩がオクタデシルビス（ポリオキシエチレン〔15〕）アミン（Ethomeen 18/25）であり、該アミンを当量の希薄塩酸水溶液と反応させてアンモニウム塩に転換させたことを除いて、実施例1の手順を繰返した。X線回析により、該生成物は、1.80nmの基本間隔を示した。

実施例 4

本実施例は、本発明で使用される層間挿入されたクレー材料を含有するポリエ

チレンテレフタレートの調製方法を示す。テレフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル) 63.5 g 及び実施例1の有機クレ-0.99 g を、1リットルの1口、丸底フラスコに投入し、実施例1のオクタデシルメチルビス(ポリオキシエチレン〔15〕)アンモニウムモンモリロナイトを2重量%含有するポリエチレンテレフタレー

トを調製した。最終複合材料中のアンチモンが230ppmになるように、適量の金属触媒溶液を添加した。該フラスコには、ステンレス鋼の攪拌棒及び短い蒸留カラム並びに窒素導入口から成る重合体頭部を取り付けた。該フラスコを100torrまで真空に引き、窒素で交換することにより窒素排気した。該フラスコに、窒素導入口から約0.3scfh(標準ft³/h)の速度で窒素を通して、動的窒素雰囲気を与えた。280℃に事前加熱した金属浴を、該フラスコが浸かるまで引上げた。固体単量体が熔融した後、450rpm(回転数/分)での攪拌を開始した。発泡しないように、15分間かけ、0.3torrより低い程度まで徐々に真空にした。0.3torrより低い真空度及び280℃に60分間保持し、その間にエチレングリコールの凝縮物が受けフラスコに集まり、そして、熔融物の粘度が上昇した。熔融物の粘度が上昇した時、粘性熔融物が攪拌軸の周りに巻付き、そして、フラスコ壁面から引離れるのを防ぐために、攪拌速度を下げた。次いで、金属浴を下ろし、窒素により真空を解除し、攪拌を止め、そして、半結晶固体になるまでナノ複合材料を冷却した。290℃に事前加熱した金属浴に該フラスコを浸けて、重合体の外端部を溶解し、更に、ナノ複合材料がフラスコ壁面から離れるのに十分なトルクを攪拌棒にかけて、ナノ複合材料をガラスフラスコから離した。室温まで冷却した後、フラスコを割り、次に、油圧カッターを用いて、ナノ複合材料を攪拌棒から破壊分離した。ナノ複合材料の破片を6メッシュの篩に通るまで粉碎し、約160gの材料を得た。最終重合体は、0.71dl/gのインヘレント粘度及びDSCによる融点202℃を有していた。X線回析は、4.5nmより小さい基本間隔が存在せず、該クレ-が広範囲に剥離していることを示している。

実施例 5

使用した層間挿入されたクレ-材料が、実施例2のオクタデシル

ビス（ポリオキシエチレン〔5〕）アンモニウムモンモリロナイトであることを除いて、実施例4の手順を繰返した。最終重合体は、0.67dL/gのインヘレント粘度及びDSCによる融点246℃を有していた。X線回析は、4.5nmより小さい基本間隔が存在せず、該クレーが実質的に完全に剥離していることを示している。

実施例 6

使用した層間挿入されたクレー材料が、実施例3のオクタデシルメチルビス（ポリオキシエチレン〔15〕）アンモニウムモンモリロナイトであることを除いて、実施例4の手順を繰返した。最終重合体は、0.76dL/gのインヘレント粘度及びDSCによる融点239℃を有していた。

実施例 7

使用した有機塩がオクタデシルビス（ポリオキシエチレン〔2〕）アミン(Ethomeen 18/12)であり、該アミンを当量の希釈塩酸水溶液と反応させてアンモニウム塩に転換させたことを除いて、実施例1の手順を繰返した。X線回析により、該生成物は、1.73nmの基本間隔を示した。

実施例 8

使用した層間挿入されたクレー材料が、実施例7のオクタデシルビス（ポリオキシエチレン〔2〕）アンモニウムモンモリロナイトであることを除いて、実施例4の手順を繰返した。最終重合体は、0.84dL/gのインヘレント粘度及びDSCによる融点252℃を有していた。

実施例 9

使用した有機クレーが、Southern Clay Products社から得られたClaytone EMであることを除いて、実施例4の手順を繰返した。最終重合体は、0.80dL/gのインヘレント粘度及びDSCによる融点

246℃を有していた。

実施例 10

使用した有機クレーが、Southern Clay Products社から得られたClaytone APAであることを除いて、実施例4の手順を繰返した。最終重合体は、0.61dL/gのインヘレント粘度及びDSCによる融点74℃を有していた。

実施例11

ポリエステル複合材料から、1インチのKillion単軸スクリュ押出機を用いて、285℃での押出成形によりフィルムを形成した。酸素透過性測定値は、MOCN 0 xiran-1000装置を用い、ASTM D-3985に従って、30℃及び相対湿度68%条件下で、純酸素透過ガスと窒素ガスキャリアを用いて得られた。該フィルムの破断伸びと降伏応力を、ASTM D882に従って得た。これらの結果を、表1に示す。表1は、アルキルオキシド繰返し単位が5個より多いポリアルコキシル化アンモニウムモンモリロナイトを含有するポリエステル複合材料の破断伸びが、他のポリエステル複合材料より優れていることを示す。これらのポリエステル複合材料の酸素透過率も、ポリエステル単独より優れている。

表1. クレー2重量%を含むPETの押出フィルム特性

実施例	粘土	I. V. (フィルムの)	破断伸び (%)	酸素透過性 ^{*1}
ポリエチレン テレフタレート	無し	0.66	610	10
実施例4	実施例1	0.78	580	9.0
実施例5	実施例2	0.66	94	7.8
実施例6	実施例3	0.70	69	8.7
実施例8	実施例7	0.72	4	11.0
実施例9	Claytone EM	0.63	4	9.1
実施例10	Claytone APA	0.59	4.6	9.5

^{*1} 酸素透過性の単位： $\text{cc} - \text{mil} / 100 \text{in}^2 - 24 \text{hrs} - \text{atm}$

該ポリアルコキシル化アンモニウムモンモリロナイトクレーは、ポリエステルの良好な破断伸びを維持した。(1) オクタデシルメチルビス(ポリオキシエチレン〔15〕)アンモニウムモンモリロナイト(実施例4)を2重量%含有するポリエチレンテレフタレート及び(2) オクタデシルビス(ポリオキシエチレン〔2〕)アンモニウムモンモリロナイト(実施例8)を2重量%含有するポリエチレンテレフタレートの押出フィルムの破断伸びは、各々580及び4%である。こ

これは、15個のエチレンオキシド単位を用いて調製されたポリアルコキシル化アンモニウム基を有する層状クレーを含有するポリエチレンテレフタレートが、2個だけのエチレンオキシド基を有するポリアルコキシル化アンモニウム基を有する層状クレーを含有するポリエチレンテレフタレートに比較して、優れた性質を持つことを示している。この新規なポリエステル複合材料から得られるフィルム及びポリエチレンテレフタレートコントロールの酸素透過性は、各々9.0及び10.0cc-mil/100in²/24hrs-atmである

。これは、該新規ポリエステル複合材料が、純粋なポリエステル単体より優れたバリア性を有することを示している。

実施例12

以下の実施例は、有機カチオンで改質した層状粒子の調製を示す。72.0g (68.4ミリ当量) のモンモリロナイトナトリウム (Southern Clay Products社から供されたクレーで、95ミリ当量/100gのカチオン交換能力を有する報告されている) 及び60℃の水3600mlを、ヘンシェルミキサーを用いて、約1500rpmで2分間ブレンドさせた。360mlの水中、オクタデシルーメチルー〔エトキシル化(15)〕アンモニウムリロリド(Ethoquad 18/25として市販品を入手できる)73.7g (75.2ミリ当量) を前記ミキサーに添加し、2分間混合した。次いで、固形分をフリットディスク付ブーフナー漏斗上でろ過により取り出した。次いで、湿った固形分を、Vitamixブレンダー内で、400mlの水中にスラリー化させ、ろ過した。ろ過されたケーキを、オープン中にて、60℃で16時間乾燥し、59gの薄茶色の固形分を得た。X線回析による解析の結果は、3.28nmの基本間隔を示した。無機含量の一測定手段である灰分残存量は51重量%であった。本材料を、ハンマーミル、次いでジェットミルに通して、数平均粒子サイズを約10ミクロンまで低下させた。

実施例13

Southern Clay Products社から、W096/08526に開示されているような、ビス(2-ヒドロキシエチル)メチルタロウアンモニウムクロリド(Ethoquad T/12)で処理したモンモリロナイトナトリウムを得た。

実施例14

使用した有機塩が12-アミノドデカン酸であり、該酸に塩酸を添加して有機酸に転換させたことを除いて、実施例12の手順を繰返し

た。X線回析により、該生成物は、1.66nmの基本間隔を示し、そして、灰分残存量は78重量%であった。

実施例15

使用したクレーがKunimine工業社のモンモリロナイトナトリウム市販品であり、119ミリ当量/100gのカチオン交換能力を有すると報告されているKanunpia-Fであることを除いて、実施例12の手順を繰返した。X線回析により、この生成物は、3.23nmの基本間隔を示し、そして、灰分残存量は49重量%であった。

実施例16

下記例は、テレフタル酸とエチレングリコールのエステル化により調製されたPETオリゴマーに、有機カチオンで改質した層状粒子粉末を添加することによるポリエステル複合材料の熔融相調製を示す。オリゴ(エチレンテレフタレート)(数平均分子量377g/モル)115g、1,4-シクロヘキサジメタノール3.96g、及び、実施例12からの有機カチオンで改質した層状粒子2.67gを、1リットルの1口、丸底フラスコに投入した。最終複合材料中のチタンが20ppm、リンが40ppm、コバルトが80ppm及びアンチモンが230ppmになるように、適量の金属触媒溶液を添加した。該フラスコには、ステンレス鋼の攪拌棒及び短い蒸留カラム及び窒素導入口から成る重合体頭部を取付けた。該フラスコを1000torrまで真空に引き、窒素を導入することを繰り返すことにより、窒素で排気した。フラスコに、窒素導入口から約0.3scfh(標準ft³/h)の速度で窒素を通して、動的窒素雰囲気を与えた。220℃に事前加熱した金属浴を、該フラスコが浸かるまで引上げた。固体単量体が熔融した後、150rpm(回転数/分)での攪拌を開始した。1,4-シクロヘキサジメタノールが反応するよう、浴温度を15分間220℃に維持した。該金属浴温度を、約15分間280℃に上げた。280℃で150rpmで攪拌しな

がら、発泡しないように、15分間かけ、熔融物を0.3torrより低い程度まで徐々

に真空にした。0.31orrより低い真空度、280℃、及び、150rpmの攪拌を15分間保持し、その間に、エチレングリコールの凝縮物が受けフラスコに集まり、そして、溶融物の粘度が上昇した。次いで、金属浴を下ろし、窒素により真空を解除し、攪拌を止め、そして、半結晶固体になるまでナノ複合材料を冷却した。該フラスコを、290℃に事前加熱した金属浴に浸けて重合体の外端部を溶解し、更に、ナノ複合材料がフラスコ壁面から離れるのに十分なトルクを攪拌棒にかけて、ナノ複合材料をガラスフラスコから離した。室温まで冷却した後、フラスコを割り、次に、油圧カッターを用いて、ナノ複合材料を攪拌棒から破壊分離した。解析の結果、ナノ複合材料の破片を4メッシュの篩に通るまで粉碎し、約160gの材料を得た。解析によって該複合材料は、0.31dL/gのインヘレント粘度及び280℃のせん断溶融粘度が 87.3×10^3 P 及び全グリコール残存量を100モル%とする基準で、以下のグリコール残存量を示した：ジエチレングリコールが11モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールが4モル%及びエチレングリコールが85モル%。

実施例17

以下の実施例は、ポリエステル/有機カチオン改質層状粒子複合材料の固相重合を示す。0.85mmメッシュの篩を用いて、実施例16からの粉碎複合材料から、細かい粒子を除去した。該複合材料を、窒素で少し排気した真空オープン中で120℃にて一晩乾燥した。乾燥した材料を、14scfhで窒素排気したガラス製の固相重合ユニット内に置き、218℃の沸点を持つコハク酸ジエチルを沸騰させて加熱した。16時間後に、加熱を中断し、そして、固相重合ユニットを冷却した。冷却の後に、該複合材料を取り出した。解析の結果は、該複合材料がインヘレント粘度値0.70dL/g、280℃の低せん断溶融

粘度 261×10^3 P、灰分残存量5.6重量%、ガラス転移点64℃、そして融点約239℃を有することを示した。

上述の複合材料を、少し窒素排気したオープン中で120℃にて一晩乾燥した。乾燥した材料を280℃で圧縮成形し、次いで、氷水中で急冷し、厚みが約10milの透明なフィルムを得た。該フィルムについて行った試験の結果、酸素透過率は2.

$5\text{cc-mil}/100\text{in}^2-24\text{hrs-atm}$ 、ヤング率は2.3GPa、そして引張強さは49MPaであった。このように、ポリエステル／有機カチオン改質層状粒子複合材料は、著しく改良されたバリア性及び引張特性を有していた。

比較例 1

有機カチオン改質層状粒子を使用しないことを除いて、実施例 5 を追試した。該ポリエステルは、インヘレント粘度値 0.20dL/g 及び 10P より小さい熔融粘度を有し、そして残存グリコール組成は、ジエチレングリコールが2モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールが4モル%、そしてエチレングリコールが94モル%であった。

上述の、クレーを含有しない材料を用いて、実施例 6 を追試した。該ポリエステルは、インヘレント粘度値 0.68 、及び、 280°C の熔融粘度 $3.1 \times 10^3\text{P}$ を有していた。

上述の、クレーを含有しない材料から調製したフィルムは、酸素透過性値 $\text{cc-mil}/100\text{in}^2-24\text{hrs-atm}$ 、ヤング率 GPa 、引張強さ MPa を有していた。

実施例 18～31

これらの実施例は、熔融相重合工程における、種々の有機カチオン改質層状粒子の、種々の重量%充填での使用を示す。表 2 に示すように、有機カチオン改質層状粒子の量を、複合材料中で選択された有機カチオン改質層状粒子の目標重量%が得られるよう調整した

ことを除いて、実施例 16 を繰返した。

表 2

実施例	有機クレー	重量%	灰 分 (重量%)	インヘレント 粘度 (dL/g)	ジエチレン グリコール 含量 (モル%)	T _g (°C)	T _m (°C)
18	実施例12	0.5	0.2	0.24	—	74	233
19	実施例12	4	2.2	0.48	4.5	76	239
20	実施例12	10	5.5	0.34	6.2	70	241
21	実施例12	16	8.9	0.26	12	58	241
22	実施例13	3	2.4	0.45	11	71	225
23	実施例13	8	5.9	0.40	9.9	72	229
24	実施例13	13	9.2	0.32	11	68	223
25	実施例14	4	2.4	0.46	5.6	76	238
26	実施例14	10	5.7	0.44	7.9	74	240
27	実施例14	16	8.7	0.39	10	72	244
28	実施例15	10	5.8	0.35	8.3	68	237
29	Claytone APA	3	1.9	0.42	3.4	79	241
30	Claytone APA	8	5.4	0.40	4.8	76	239
31	Claytone APA	13	8.2	0.28	5.9	73	235

実施例32～45

これらの実施例は、溶融相重合工程における、種々の有機カチオン改質層状粒子を含有する種々の前駆体材料の、種々の重量%充填での使用を示す。表3に示すように、固相重合時間を調整することを除き、実施例17を追試した。

表 3

実施例	前駆体	有機クレー	固相重合時間 (hr)	I. V. (dL/g)	酸素透過性 ^{*1}
32	実施例18	実施例12	24	0.85	11.4
33	実施例19	実施例12	4	0.71	6.8
34	実施例20	実施例12	16	0.68	3.4
35	実施例21	実施例12	24	0.51	1.3
36	実施例22	実施例13	8	0.73	7.9
37	実施例23	実施例13	8	0.67	5.6
38	実施例24	実施例13	8	0.59	3.0
39	実施例25	実施例14	4	0.86	9.7
40	実施例26	実施例14	8	1.03	8.3
41	実施例27	実施例14	23	0.99	7.1
42	実施例28	実施例15	23	0.69	3.7
43	実施例29	Claytone APA	8	0.74	10.1
44	実施例30	Claytone APA	8	0.59	8.2
45	実施例31	Claytone APA	8	0.50	7.8

^{*1} 酸素透過性の単位 : cc-mil/100in²-24hrs-atm

実施例46～50

これらの実施例は、熔融相重合過程における、生成物中のジエチレングリコール残存量で示されるエーテル生成に及ぼす280℃での時間の影響を示す。280℃での熔融相重合工程における時間を、表4に示されているように0～45分に調節したことを除いて、実施例16を追試した。280℃で時間0は、真空にしなかったことを意味し、その他の場合は、実施例16に述べたように、15分間真空にした。結果は、有機カチオン改質層状粒子により触媒作用を受けるエーテ

ル生成が、280℃での熔融相重合の過程で起こることを示す。

表 4

実施例	280℃に おける時間 (分)	インヘレント粘度 (dL/g)	ジエチレン グリコール 含量 (モル%)
46	0	0.12	3.4
47	20	0.27	7.5
48	25	0.30	9.4
49	30	0.27	8.9
50	45	0.30	12.1

実施例 51

下記実施例は、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールの上面に有機カチオン改質層状粒子を添加することによる、ポリエステル／有機カチオン改質層状粒子複合材料の熔融相調製を示す。テレフタル酸ジメチル194g（1.00モル）、エチレングリコール124g（2.00モル）、及び、実施例1からの有機カチオン改質層状粒子3.99gを、1リットルの1口、丸底フラスコに投入した。最終複合材料中のチタンが20ppm、マンガンが55ppm、コバルトが80ppm及びアンチモンが230ppmになるように、適量の金属触媒溶液を添加した。該フラスコには、ステンレス鋼の攪拌棒及び短い蒸留カラム及び窒素導入口から成る重合体頭部を取り付けた。該フラスコを100torrまで真空に引き、窒素を導入することを繰り返すことにより、窒素で排気した。該フラスコに、窒素導入口から約0.3scfh（標準ft³/h）の速度で窒素を通して、動的窒素雰囲気を与えた。200℃に事前加熱した金属浴を、該フラスコが浸かるまで引上げた。該フラスコを浸けた際に、金属浴の温度が約180℃に低下したので、約10

分で200℃まで再加熱した。この間、固体単量体が熔融し、攪拌を400rpm（毎分の回転数）で開始した。5時間、温度を220℃に上昇させ、メタノール凝縮物が受けフラスコに集まった。金属浴の温度を、約20分間280℃に上昇させた。最終複合材料中のリンが110ppmになるように、適量のリン含有溶液を添加した。280

℃にて400rpmで撹拌しながら、発泡しないように、15分間かけ、溶融物を0.3torrより低い程度まで徐々に真空にした。0.3トルより低い真空度、及び、280℃に40分間保持し、その間に、エチレングリコールの凝縮物が受けフラスコに集まり、そして、溶融物の粘度が上昇した。溶融粘度が上昇する時には、高粘度の溶融物が撹拌機の軸に巻付いたり、フラスコ壁から離れるのを防ぐために、撹拌速度を下げた。次いで、金属浴を下ろし、窒素により真空を解除し、撹拌を止め、そして、半結晶固体になるまでナノ複合材料を冷却した。該フラスコを、290℃に事前加熱した金属浴に浸けて重合体の外端部を溶解し、更に、ナノ複合材料をフラスコ壁面から離れるのに十分なトルクを撹拌棒にかけて、ナノ複合材料をガラスフラスコから離した。室温まで冷却した後、フラスコを割り、次に、油圧カッターを用いて、ナノ複合材料を撹拌棒から破壊分離した。ナノ複合材料の破片を6メッシュの篩に通るまで粉碎し、約160gの材料を得た。解析の結果、該ポリエステル／有機カチオン改質層状粒子生成物は、0.50dL/gのインヘレント粘度、1.1重量%の灰分残存量、76℃のガラス転移点、248℃のピーク融点、280℃での低せん断溶融粘度が 4.1×10^3 P及びジエチレングリコールが5モル%、そしてエチレングリコールが95モル%のグリコール残存組成を示した。

実施例52

実施例51からの粉碎複合材料を、窒素で少し排気した真空オープン中で110℃にて一晩乾燥した。乾燥した材料を、14scfhで窒素排

気をしたガラス製の固相重合ユニット内に置き、218℃の沸点を有するコハク酸ジエチルを沸騰させて加熱した。8時間後に、加熱を中断し、そして固相重合ユニットを冷却した。冷却の後に、該複合材料を取り出した。解析の結果は、インヘレント粘度が0.99dL/gまで上昇し、280℃での低せん断溶融粘度が 49×10^3 Pに上昇していた。

上述の複合材料を、少し窒素排気した真空オープン中で110℃にて一晩乾燥した。乾燥した材料を280℃で圧縮成形し、次いで、氷水中で急冷し、厚みが約10milの透明なフィルムを得た。このフィルムの酸素透過性を求めた結果、 $7.2 \text{ cc} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ であった。

比較例 3

有機カチオン改質層状粒子を使用しないことを除いて、実施例51を繰返した。該ポリエステルは、インヘレント粘度値 0.50dL/g 及びジエチレングリコール2モル%、1,4-シクロヘキサジメタノール4モル%、そしてエチレングリコール94モル%の残存グリコール組成を有していた。

上述の、クレー材料を含有しない材料を用いて、実施例52を繰返した。該ポリエステルは、インヘレント粘度値 0.72dL/g 及び、 280°C での低せん断熔融粘度 $5 \times 10^3\text{P}$ を有していた。

上述の、クレーを含有しない材料から調製したフィルムは、酸素透過性 $11.6\text{cc-mil}/100\text{in}^2-24\text{hrs-atm}$ 、ヤング率 1.8GPa 、そして、引張強さ 49MPa を有していた。

実施例 53~57

これらの実施例は、生成物中のジエチレングリコール残量で示されるエーテル生成に及ぼす、熔融相重合過程における 280°C での時間の影響を示す。約10重量%の有機カチオン改質層状粒子を供する

ために、実施例1からの有機カチオン改質層状粒子の量を増したこと及び熔融相重縮合工程における 280°C での時間を、表5に示されているように0~45分に調節したことを除いて、実施例51を繰返した。 280°C で時間0は、真空にしなかったことを意味し、その他の場合は、実施例40に述べられたように、15分間真空にした。結果は、 280°C の熔融相重合の過程でエーテル生成が起こることを示す。

表 5

実施例	280℃に おける時間 (分)	インヘレント粘度 (dL/g)	ジエチレン グリコール 含量 (モル%)
51	0	0.16	3.5
52	20	0.20	8.1
53	25	0.26	10.4
54	30	0.33	10.4
55	45	0.33	10.8

実施例58～60

これらの実施例は、メタノール縮合物の除去で示されるエステル交換速度に及ぼす有機カチオン改質層状粒子の影響を示す。使用した各有機カチオン改質層状粒子に対し、表6に示されるようにメタノール縮合物の理論収集量を得るために、220℃での時間を延長したことを除いて、実施例51の溶融相重縮合を追試した。表6のデータは、本質的に完全なエステル交換が達成されたにも拘わらず、わずか2重量%の3種の有機カチオン改質層状粒子が、収集された縮合物率を、特にエステル交換初期に、著しく低下させることを示す。

表 6

実施例	比較例 2	実施例58	実施例59	実施例60
有機クレー	無し	実施例 1	実施例 2	実施例 3
時 間 (hr)	縮合物 (全体中の%)	縮合物 (全体中の%)	縮合物 (全体中の%)	縮合物 (全体中の%)
0.0	0	0	0	0
0.5	46	8	21	3
1.0	77	24	38	10
1.5	88	53	49	29
2.0	92	70	62	45
2.5	94	80	73	54
3.0	95	87	83	61
3.5	98	94	90	83
4.0	97	97	95	94
4.5	100	99	98	100
5.0	100	100	100	100

実施例 61

最終複合材料中で約 8 モル % になるように、1, 4-シクロヘキサジメタノールの量を増したことを除いて、実施例 23 の手順を追試した。該前駆体複合材料は、容易に結晶化し、そして、 0.38dL/g のインヘレント粘度、5.6 重量 % の灰分残存量、9 モル % のジエチレングリコール含量及び $77 \times 10^3 \text{P}$ の 280°C における低せん断熔融粘度を有していた。次に、上述の前駆体材料を用いて、実施例 6 の固相重合手順を追試し、そして、8 時間の固相重合の後で、該複合材料は 0.69dL/g のインヘレント粘度及び $220 \times 10^3 \text{P}$ の 280°C での低せん断熔融粘度を有していた。この複合材料から調製さ

れたフィルムは、酸素透過性 $5.9\text{cc}\cdot\text{mil}/100\text{in}^2\cdot 24\text{hrs}\cdot\text{atm}$ 、ヤング率 2.5GPa 、そして、引張強さ 42MPa を有していた。

実施例 62

最終複合材料中で12モル%になるように、1,4-シクロヘキサジメタノールの量を増したことを除いて、実施例61の手順を追試した。該前駆体複合材料は、容易に結晶化し、そして、0.37dL/gのインヘレント粘度、5.8重量%の灰分残存量、9モル%のジエチレングリコール含量及び 100×10^3 Pの280℃での低せん断溶解粘度を有していた。8時間の固相重合の後で、該複合材料は0.53dL/gのインヘレント粘度及び 125×10^3 Pの280℃におけるせん断溶解粘度を有していた。この複合材料から調製されたフィルムは、酸素透過性 $6.0 \text{ cc} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ 、ヤング率2.5GPa、そして引張強さ31MPaを有していた。

実施例 63

本実施例は、テレフタル酸以外の二塩基酸の使用を示す。テレフタル酸ジメチルの代りに適量のナフタル酸ジメチルを使用することを除いて、実施例51と実施例52の手順を追試した。最終複合材料は、0.96dL/gのインヘレント粘度、1.3重量%の灰分残存量及び12モル%のジエチレングリコール含量を有していた。本複合材料から調製されたフィルムは、酸素透過性 $2.3 \text{ cc} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ 及びヤング率1.70GPaを有していた。

実施例 64

実施例1からの有機カチオン改質層状粒子の量を約5重量%に増したことを除いて、実施例63の手順を追試した。最終複合材料は、0.90dL/gのインヘレント粘度、2.8重量%の残留灰分及び5モル%のジエチレングリコール含量を有していた。本複合材料から調製されたフィルムは、酸素透過性 $1.6 \text{ cc} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 \cdot 24 \text{ hrs}$

$\cdot \text{atm}$ 及びヤング率2.01GPaを有していた。

比較例 4

有機カチオン改質層状粒子を使用しないことを除いて、実施例63の手順を追試した。クレーを含有しない該PEN材料は、インヘレント粘度値0.96dL/g、及び、2モル%のジエチレングリコール含有量を有していた。該PENから調製したフィルムは、酸素透過性 $3.1 \text{ cc} \cdot \text{mil} / 100 \text{ in}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ 及びヤング率1.67GPaを有

していた。

実施例 65

使用したクレーが Kanunpia-F (Kunimine工業社製)であることを除いて、実施例14の手順を追試した。有機カチオン改質層状粒子生成物は、X線回析による基準間隔1.73nm及び78重量%の灰分残存量を示した。

実施例 66

本手順は、起こり得る有害なエーテル単位の生成を示す。実施例12からの有機カチオン改質層状粒子2重量%の代りに、実施例65からの有機カチオン改質層状粒子を5重量%使用することを除いて、実施例16の手順を追試した。該ポリエステル/有機カチオン改質層状粒子複合材料は、0.39dL/gのインヘレント粘度及び30モル%のジエチレングリコール含量を有していた。該ポリエステル/有機カチオン改質層状粒子複合材料は、実施例17の手順により、付着させることなく、固相重合を行い得るに十分な程度に結晶化させることができなかった。

実施例 67

本実施例は、熔融相及び固相重合手順のためのいくつかのプロセス変数及びインヘレント粘度とジエチレングリコール含量に及ぼすそれらの影響を示す。(1) 触媒が、亜鉛65ppm及びアンチモン23

0ppmのみである(他の添加剤は何も使用しない)、(2) 熔融相重合の最高温度が265℃で、完全真空に達するまでの20分間を含め90分間その温度に保持される、(4) 固相重合が、加熱した金属浴に浸けたフラスコ中で、動的窒素の代りに真空下に行われ、及び、(5) 固相重合の温度プロファイルが、230℃で1時間、そして、240℃で3.5時間であることを除いて、実施例66の手順を繰返した。該前駆体は、0.45dL/gのインヘレント粘度及び2.5重量%の灰分残存量を有していた。最終複合材料は、0.65dL/gのインヘレント粘度、ガラス転移点65℃、融点247℃、及び、11モル%のジエチレングリコール含量を有していた。本複合材料の10-milフィルムの酸素透過性を求めた結果、 $5.6\text{cc-mil}/100\text{in}^2\text{-24hrs-atm}$ であった。

実施例 68

実施例65からの有機カチオン改質層状粒子の代わりに、実施例3からの有機カチオン改質層状粒子を使用したことを除いて、実施例67の手順を繰返した。最終複合材料は、 0.60dL/g のインヘレント粘度、 4.4 重量%の灰分残存量、ガラス転移点 71°C 、融点 255°C 、及び、 5 モル%のジエチレングリコール含量を有していた。本複合材料の 10-mil フィルムの酸素透過性を求めた結果、 $6.0\text{cc-mil/100in}^2\text{-24hrs-atm}$ であった。

実施例69

使用したクレーが、スロバキアのベントナイト鉱床から精製され、カチオン交換能力が 100 グラム当たり 121 ミリ当量と報告されているモンモリロナイトカルシウムであることを除いて、実施例12の手順を繰返した。

実施例70

使用したアミンがドデシルアミンであり、そして、使用したクレーが、Kunimine工業社製の合成サポナイトナトリウム市販品で、カチオン交換能力が 100 グラム当たり 70 ミリ当量と報告されているSumecton-SAであることを除いて、実施例69の手順を繰返した。

実施例71

実施例65からの有機カチオン改質層状粒子の代りに、実施例70からの有機カチオン改質層状粒子を使用したことを除いて、実施例67の手順を繰返した。最終複合材料は、 0.63dL/g のインヘレント粘度、 4.3 重量%の灰分残存量、ガラス転移点 75°C 、融点 250°C 及び 4 モル%のジエチレングリコール含量を有していた。

実施例72

実施例53からの有機カチオン改質層状粒子の代りに、実施例69からの有機カチオン改質層状粒子を使用したことを除いて、実施例67の手順を繰返した。最終複合材料は、 0.57dL/g のインヘレント粘度及び 2.8 重量%の灰分残存量を有していた。

実施例73

本実施例は、熔融相重合工程の過程において動的窒素雰囲気下のみで調製された、非常に低いインヘレント粘度の前駆体の固相重合を示す。使用された該前駆

体材料が、0.16dL/gのインヘレント粘度を有する、実施例53からの材料であること及び固相重合時間が48時間であるを除いて、実施例52を繰返した。最終複合材料は、0.55dL/gのインヘレント粘度及び 330×10^3 Pの280℃での低せん断溶解粘度を有していた。

比較例 5 ～ 7

インヘレント粘度が約0.72及び約4モル%のシクロヘキサジメタノール残存量を含む（グリコール類100%を基準にして）、Eastman Chemical社から入手できる、市販のポリエステルであるPET 9921を、6mmの篩を通過するよう粉碎した。4、10及び16重量%の、

実施例12からの有機クレーを含む、合計約400グラムの3種類のドライブレンドされた混合物と、上述の粉碎されたPET 9921を、105℃にて真空オーブンで一昼夜乾燥し、次いで、Leistritz Micro 18押出機により、一般配合スクリューを250rpmの速度で用いて、ダイ温度280℃にて、275℃で配合した。押出物をペレット化し、そして、評価した。これらのポリエステル—小板状材料を結晶化させ、105℃にて真空オーブンで一昼夜乾燥し、次いで、14scfhで窒素排気をしたガラス製の固相ユニット中で固相重合させ、（218℃の沸点を持つ）コハク酸ジエチルを沸騰させて、16時間加熱した。最終ポリエステル—小板複合材料を評価した。TEM画像は大部分が約20nmより薄い厚みを有する凝集体として存在し、そして、独立した小板がほとんど存在しないことを示した。

厚みが10milのフィルムを圧縮成形し、酸素透過性の試験を行った。表7に示した結果は、有機クレーの充填量を増しても、これらのフィルムの透過性が低下せず、従って、PETマトリックス中での有機クレーの剥離及び／又は分散が悪いことを示唆している。これらの例は、本発明のプロセスと異なり、PETと有機クレーを押出配合しても著しいバリア性の改良が供されないことを示す。

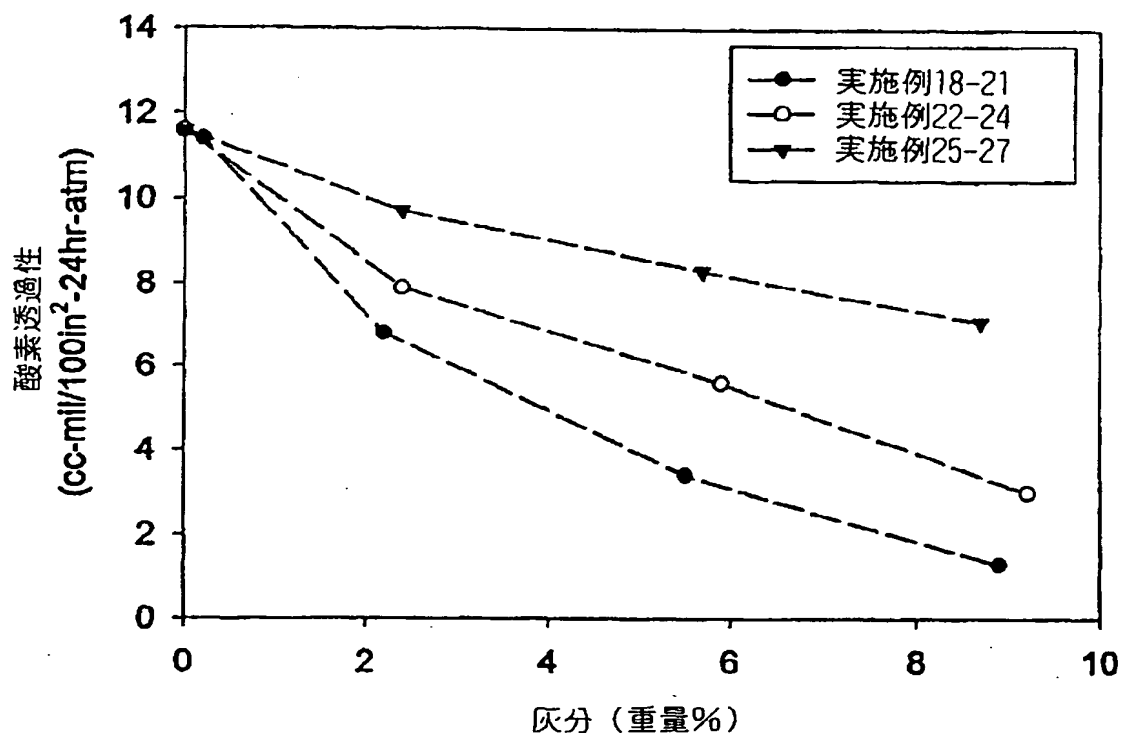
表 7

比較例	インヘレント粘度 (dL/g)	灰 分 (重量%)	酸素透過性*1
5	0.70	1.5	10.1
6	0.52	5.8	10.4
7	0.51	4.4	10.1

*1 酸素透過性の単位： $\text{cc-mil}/100\text{in}^2\text{-24hrs-atm}$

【図 1】

Figure 1.



【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In National Application No. PCT/US 97/23726	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08K9/04 C08L67/02 C01B33/44 C08J3/20	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08K C01B C08L	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category:	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
	Relevant to claim No.
X	EP 0 681 990 A (RHEOX INT) 15 November 1995 cited in the application see claim 1
X	EP 0 542 266 A (RHEOX INT) 19 May 1993 cited in the application see claims 1-3
A	US 5 334 241 A (JORDAN FRANK W) 2 August 1994 cited in the application see column 5, line 60 - column 6, line 59
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search:	Date of mailing of the international search report
6 May 1998	25/05/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo rs. Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/US 97/23726

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0681990 A	15-11-95	US 5429999 A	04-07-95
		CA 2148396 A	12-11-95
EP 0542266 A	19-05-93	US 5336647 A	09-08-94
		CA 2082712 A	15-05-93
		DE 69208210 D	21-03-96
		DE 69208210 T	14-08-96
		MX 9206578 A	01-05-93
		US 5429999 A	04-07-95
US 5334241 A	02-08-94	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), BR, BY, CA, C
N, JP, MX, RU

(72)発明者 ギルマー, ジョン ウォーカー
アメリカ合衆国, テネシー 37660, キン
グスポート, ワイルドウッド ドライブ
2624